

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-345487

(43)Date of publication of application : 14.12.2001

(51)Int.Cl.

H01L 35/34
B21C 23/00
B21C 25/02
B22F 3/20
B22F 3/24
H01L 35/16

(21)Application number : 2001-086727

(71)Applicant : KOMATSU LTD

(22)Date of filing : 26.03.2001

(72)Inventor : RI YOKUN

KAJIWARA TAKESHI

SASAKI KIYOJI

KONISHI AKIO

KAJIURA GOJI

KUROKI MITSUHIRO

TOKUNAGA HIROYUKI

MIZUKAMI HIROYUKI

IKEDA KEISUKE

MIURA SUSUMU

SUZUKI KENICHIRO

(30)Priority

Priority number : 2000089043

Priority date : 28.03.2000

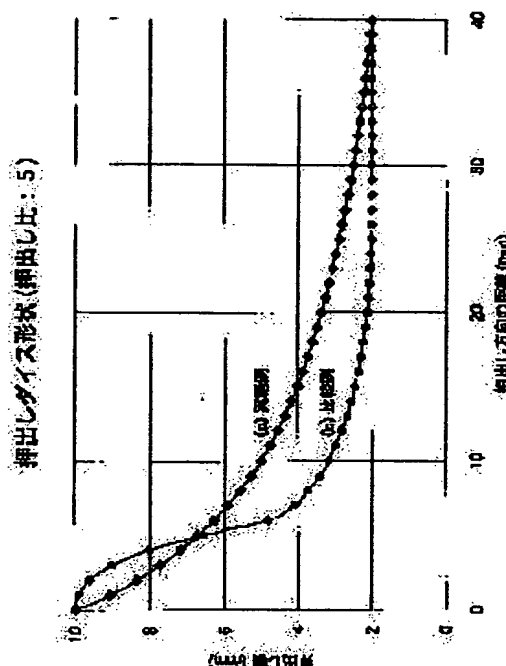
Priority country : JP

(54) THERMOELEMENT AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoelement having a thermoelectric performance higher than before by defining a condition for extrusion-molding a thermoelectric material.

SOLUTION: A process (a) is provided where a thermoelectric material of a specified composition is pressurized in a first direction so that it is extruded from an extrusion die, for plastic deformation to provide a mold of thermoelectric material. In the process (a), a dice is used wherein a maximum value of distortion speed is within +30% of an average value of it over at least a half of deformation region of the thermoelectric material in the first direction.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-345487
(P2001-345487A)

(43) 公開日 平成13年12月14日 (2001. 12. 14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 L 35/34		H 0 1 L 35/34	
B 2 1 C 23/00		B 2 1 C 23/00	A
			Z
	25/02	25/02	Z
B 2 2 F 3/20		B 2 2 F 3/20	C
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-86727(P2001-86727)
(22) 出願日 平成13年3月26日 (2001. 3. 26)
(31) 優先権主張番号 特願2000-89043(P2000-89043)
(32) 優先日 平成12年3月28日 (2000. 3. 28)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001236
株式会社小松製作所
東京都港区赤坂二丁目3番6号
(72) 発明者 李 鎔鼎
神奈川県平塚市万田1200 株式会社小松製
作所研究本部内
(72) 発明者 梶原 健
神奈川県平塚市万田1200 株式会社小松製
作所研究本部内
(74) 代理人 100110777
弁理士 宇都宮 正明 (外2名)

最終頁に続く

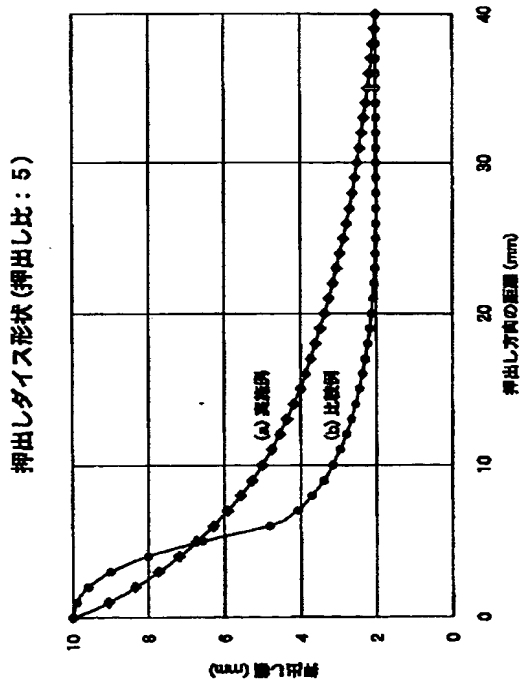
(54) 【発明の名称】 熱電素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 熱電材料の押出し成形加工における条件を明確にして、従来よりも高い熱電性能を有する熱電素子を提供する。

【解決手段】 所定の組成を有する熱電材料に対して第1の方向に押し圧力を加えて押出し型から押出すことにより、塑性変形させて熱電材料の成形品を得る工程

(a) を具備し、工程 (a) において、第1の方向における熱電材料の変形領域の半分以上において、歪み速度の最大値が歪み速度の平均値に対して+30%以内に入るようなダイスを用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 所定の組成を有する熱電材料に対して第1の方向に押し圧力を加えて押出し型から押出すことにより、塑性変形させて熱電材料の成形品を得る工程

(a)を具備し、

工程(a)において、第1の方向における前記熱電材料の変形領域の半分以上において、歪み速度の最大値が歪み速度の平均値に対して+30%以内に入るようなダイスを用いることを特徴とする熱電素子の製造方法。

【請求項2】 工程(a)が、丸棒状の熱電材料に対して軸方向に押し圧力を加えて押出し型から押出すことにより、塑性変形させて丸棒状の成形品を得る工程を含むことを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 所定の組成を有する熱電材料に対して第1の方向に押し圧力を加えて押出し型から押出すことにより、第1の方向と垂直な第2の方向における変形を拘束しつつ第1及び第2の方向と垂直な第3の方向に変形させて直方体状の成形品を得る工程(a)を具備し、工程(a)において、熱電材料の第1の方向における歪速度を、変形領域の半分以上の領域で実質的に一定とすることを特徴とする熱電素子の製造方法。

【請求項4】 工程(a)に先立って、粉状の熱電材料を加圧することにより前記熱電材料の圧粉体又は焼結体を形成する工程(b)をさらに具備することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載の製造方法。

【請求項5】 前記熱電材料が、Bi、Te、Sb、Seの内の少なくとも2種類以上の元素を含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載の製造方法。

【請求項6】 工程(a)が、大気若しくは不活性ガス雰囲気又は真空中で前記熱電材料に対して押し圧力を加えて押出し型から押出すことを特徴とする請求項1～5のいずれか1項記載の製造方法。

【請求項7】 工程(a)が、加工温度を350～600℃に保ちながら前記熱電材料に対して押し圧力を加えて押出し型から押出すことを特徴とする請求項1～6のいずれか1項記載の製造方法。

【請求項8】 請求項1～7のいずれか1項記載の製造方法を用いて製造された熱電素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱電モジュールに用いられる熱電素子に関し、さらに、そのような熱電素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 熱電素子とは、トムソン効果、ペルチェ効果、ゼーベック効果等の熱電効果を利用した素子、熱電対、電子冷却素子等をいい、構造が簡単かつ取扱いが容易で安定な特性を維持できることから、広範囲にわたる利用が注目されている。特に、電子冷却素子としては、局所冷却や室温付近の精密な温度制御が可能である

ことから、オプトエレクトロニクスや半導体レーザ等の温度調節、並びに、小型冷蔵庫等への適用に向けて、広く研究開発が進められている。

【0003】 このような熱電素子を含む熱電モジュールは、図9に示すように、2枚のセラミック基板30と40との間で、P型素子(P型半導体)50とN型素子(N型半導体)60とを電極70を介して接続することによりPN素子対を形成し、さらに、複数のPN素子対を直列に接続したものである。このようなPN素子対の直列回路の一方の端のN型素子には電流導入端子(正極)80が接続され、他方の端のP型素子には電流導入端子(負極)90が接続されている。これらの電流導入端子80、90の間に電圧を印加することにより、電流導入端子(正極)80からPN素子対の直列回路を経て電流導入端子(負極)90に向けて電流を流すと、セラミック基板30側が冷却されてセラミック基板40側が加熱される。その結果、図中の矢印に示すような熱の流れが発生する。

【0004】 ここで、熱電素子の性能を表す性能指数をZと表し、性能指数Zは、比抵抗(抵抗率) ρ 、熱伝導率 κ 、ゼーベック係数(熱電能) α を用いて、次式で表される。なお、ゼーベック係数 α は、P型素子においては正の値をとり、N型素子においては負の値をとる。

$$Z = \alpha^2 / \rho \kappa$$

熱電素子としては、性能指数Zの大きなものが望まれる。

【0005】 ところで、日本国特許公開公報(特開)昭63-138789号、特開平8-186299号、特開平10-56210号には、塑性変形加工の一種である押出し成形加工を熱電材料に対して施すことにより性能指数を高めることが掲載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、どのような条件の下で押出し成形加工を行えば良いかということの詳細に関しては、これらの公報には掲載されていない。そこで、上記の点に鑑み、本発明は、熱電材料の押出し成形加工における変形領域の金型形状を明確にして、従来よりも熱電変換効率の高い熱電素子を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 以上の課題を解決するため、本発明の第1の観点による熱電素子の製造方法は、所定の組成を有する熱電材料に対して第1の方向に押し圧力を加えて押出し型から押出すことにより、塑性変形させて熱電材料の成形品を得る工程(a)を具備し、工程(a)において、第1の方向における熱電材料の変形領域の半分以上において、歪み速度の最大値が歪み速度の平均値に対して+30%以内に入るようなダイスを用いる。

【0008】 ここで、工程(a)が、丸棒状の熱電材料

に対して軸方向に押し圧力を加えて押し出し型から押出すことにより塑性変形させて丸棒状の成形品を得る工程を含んでも良い。

【0009】また、本発明の第2の観点による熱電素子の製造方法は、所定の組成を有する熱電材料に対して第1の方向に押し圧力を加えて押し出し型から押出すことにより、第1の方向と垂直な第2の方向における変形を拘束しつつ第1及び第2の方向と垂直な第3の方向に変形させて直方体状の成形品を得る工程(a)を具備し、工程(a)において、熱電材料の第1の方向における歪速度を、変形領域の半分以上の領域で実質的に一定とする。

【0010】本発明によれば、熱電材料の結晶粒を微細化すると共に残留歪みを減少させることにより、熱電素子のゼーベック係数 α 又は比抵抗 ρ の値を変化させて性能指数Zを改善することができる。

【0011】上記製造方法においては、工程(a)に先立って、粉状の熱電材料を加圧することにより熱電材料の圧粉体又は焼結体を形成する工程(b)をさらに具備することが望ましい。このように、粉状の熱電材料を冷間プレス又はホットプレス又は通電加熱焼結してから押し出し加工を行うことにより、熱電材料の強度を増加させて、欠けや割れを減らすことができる。なお、熱電材料としては、Bi、Te、Sb、Seの内の少なくとも2種類以上の元素を含むことが望ましい。

【0012】上記製造方法において、工程(a)は、大気若しくは不活性ガス雰囲気又は真空中で熱電材料に対して押し圧力を加えて押し出し型から押出すことが望ましい。また、工程(a)は、加工温度を350～600℃に保ちながら熱電材料に対して押し圧力を加えて押し出し型から押出すことが望ましい。本発明にかかる熱電素子は、上記のいずれかの製造方法を用いて製造されるものである。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、図面に基いて本発明の実施の形態について説明する。なお、同一の構成要素については同一の参照番号を付して、説明を省略する。図1は、本発明の一実施形態に係る熱電素子の製造方法を示すフローチャートである。

【0014】まず、ステップS1において、所定の組成を有する原料を秤量して、容器内に封入する。熱電材料の原料としては、例えば、V族元素としてアンチモン(Sb)やビスマス(Bi)を、VI族元素としてセレン(Se)やテルル(Te)を用いる。V族元素とVI族元素の固溶体は、六方晶構造を有する。熱電材料の具体的な組成については、P型素子の材料として、テルル化ビスマス(Bi₂Te₃)とテルル化アンチモン(Sb₂Te₃)との混晶系固溶体にP型のドーパントを添加して用いたり、N型素子の材料として、テルル化ビスマス(Bi₂Te₃)とセレン化ビスマス(Bi₂Se₃)との

混晶系固溶体にN型のドーパントを添加して用いることができる。

【0015】次に、ステップS2において、容器に封入された原料を加熱することにより原料を溶解し、その後、例えば一方向性凝固により凝固させて、熱電材料となる固溶体を製造する。次に、ステップS3において、スタンプミル又はボールミル等を用いて熱電材料を粉砕し、熱電材料の粉末を形成する。さらに、この粉末を、粒径に応じて分級する。例えば、この粉末を150メッシュ及び400メッシュの篩にかけ、400メッシュの篩に残ったものを選別することにより、粒径34～108 μ m程度の粉末に揃える。

【0016】次に、ステップS4において、所定容量のガラスアンプル内に粉末を供給し、真空排気後、水素を注入して0.9気圧に封止した後、350℃の加熱炉内で10時間の熱処理を行うことにより、粉末の表面を水素還元する。なお、このステップS4は、省略することもできる。また、以上のステップS2～S4に替えて、ステップS5に示すように、遠心アトマイズ法により熱電材料の粉末を形成しても良い。

【0017】ステップS4又はS5続いて、ステップS6において、冷間プレス又はホットプレスにより粉末成形を行う。その際、ダイス(押し出し型)と同じ形状の成形型を用いて粉末成形を行っても良い。その場合には、成形材をダイスのサイズに合わせて切断する工程を省略することができる。

【0018】次に、ステップS7において、粉末成形された熱電材料を押し出し成形する。さらに、ステップS8において押し出し成形された熱電材料をスライスし、ステップS9においてスライスされた熱電材料をダイシングすることにより、所望のサイズの熱電素子が得られる。

【0019】上記の押し出し成形工程(ステップS7)について、図2を参照しながら詳しく説明する。図2は、本発明の一実施形態に係る熱電素子の製造方法において使用する押し出し成形装置を示す図である。図2に示すように、押し出し成形装置10は、粉末成形された熱電材料20を押し出す金型であるパンチ13と、パンチ13によって押し出される熱電材料20を塑性変形させるダイス(押し出し型)14を含んでいる。スライド11は、例えば油圧アクチュエータ(油圧シリンダ)によって駆動されて、パンチ13を上下動させる。パンチ13の押し出し圧力は、荷重計12によって計測され、押し出し方向zにおけるパンチ13の押し出し変位は、変位計15によって計測される。変位計15の計測値と経過時間との関係をモニターすることにより、パンチ13が一定の押し出し速度で熱電材料20を押し出すように、スライド11の駆動を制御することができる。

【0020】ベース17の上には、ダイス14、及び、ダイス14の周囲を囲むようにヒータ16が設置されている。これにより、押し出し成形装置10が加熱装置を兼

用することができる。ダイス14の温度は、ダイス14の近傍に配置された温度センサ18によって計測される。温度センサ18の計測値をフィードバックしてヒータ16の発熱量を制御することにより、ダイス14及び熱電材料20を所望の温度に保つことができる。

【0021】熱電材料20は、パンチ13によって押し出されてダイス14を通過する際に塑性変形を受け、押し出し成形品21が得られる。押し出しは、不活性ガス雰囲気もしくは真空中で、加工温度を350～600℃に保ちながら行うことが望ましい。なお、本実施形態においては、ダイス14を固定してパンチ13を移動させた10
が、この逆に、パンチ13を固定してダイス14を移動させてもかまわない。

【0022】ところで、この押し出し成形品をスライス及びダイシングして得られる熱電素子の性能指数は、ダイスの形状や表面処理によって大きく変化することが分った。これらの好適な条件について、図3～図8を参照しながら説明する。

【0023】図3は、本実施形態において使用する平面歪み押し出しダイスの概観を示す斜視図である。平面歪み押し出しダイス14は、押し出し方向(Z方向)と直交するY方向において一定の幅を有し、Z方向及びY方向と直交するX方向において厚さを絞られている。図3において、平面歪み押し出しダイス14の入口側の厚さ(内径)をA₀で示し、出口側の厚さ(内径)をA₁で示している。押し出し比は、A₀/A₁で表される。平面歪み押し出しダイス14の内径がA₀からA₁に絞られるカーブの形状により、熱電材料20の塑性変形における歪み速度が大きく異なる。歪み速度とは、単位時間当たり生じる歪みのことをいい、以下のように求められる。20

【0024】まず、押し出し方向(Z方向)の距離zにおける歪みε(z)を求める。

$$\varepsilon(z) = dx/x(z) = x'(z)/x(z) \cdot dz$$

$$\varepsilon' = d\varepsilon/dt = \sqrt{\frac{2}{3}} (\varepsilon'_x{}^2 + \varepsilon'_y{}^2 + \varepsilon'_z{}^2)$$

と表される。例えば、ε'_y=0、ε'_z=−ε'_xの場合には、

【数3】

$$\varepsilon' = \frac{2}{\sqrt{3}} \varepsilon'_x$$

となる。

【0026】図4は、押し出し比が5の場合において、実施例の平面歪み押し出しダイスの断面形状(a)と、比較例の平面歪み押し出しダイスの断面形状(b)とを比較した図である。一方、図5は、押し出し比が15の場合において、実施例の平面歪み押し出しダイスの断面形状(a)と、比較例の平面歪み押し出しダイスの断面形状(b)と 50

ここで、x(z)は、押し出し方向と直交する方向(X方向)における金型形状の金型内面を含む内径の半分を表している。次に、一般的な総歪み量εは、次式で表される。

【数1】

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \int_{z_0}^{z_1} \varepsilon(z) dz \\ &= \int_{z_0}^{z_1} \frac{x'(z)}{x(z)} dz \\ &= [\ln(x(z))]_{z_0}^{z_1} \\ &= \ln(x(z_1)/x(z_0)) \end{aligned}$$

ここで、z₀は押し始めにおけるZ方向の距離を表し、z₁は押し終りにおけるZ方向の距離を表している。このように、総歪み量εは、押し始めにおけるダイスの内径と押し終りにおけるダイスの内径とによって決定され、途中のダイスの形状には依存しない。

【0025】材料の体積変化がなく、X方向の歪みが一定であると仮定すると、Z方向の歪みも同様の比率となる。即ち、押し始めにおける金型形状のX方向の位置をx₀とすると、

$$z_0 \cdot x_0 = z \cdot x = (\text{一定})$$

従って、Z方向の歪みε_zとX方向の歪みε_xとの関係は、

$$\varepsilon_z = \ln(z/z_0) = \ln(x_0/x) = -\varepsilon_x$$

このように、Z方向の歪みε_zとX方向の歪みε_xとは、歪み方向の正負が反転するだけで、絶対量は同じである。次に、歪み速度ε'は、

【数2】

を比較した図である。図4及び図5において、押し出し方向(Z方向)の距離を横軸にとり、ダイスの変形領域を0～40mmにおいて示している。また、押し出し幅(押し出し軸からのX方向の距離)を縦軸にとっている。

【0027】実施例においては、図4の(a)と図5の(a)に示すように、変形領域から出口側へのダイスの断面形状が、双曲線となっている。これに対し、比較例においては、図4の(b)と図5の(b)に示すように、変形領域から出口側へのダイスの断面形状が、楕円と直線の組合せとなっている。

【0028】図6に、押し出し比が5の場合において実施例と比較例の平面歪み押し出しダイスを用いたときの歪み速度の変化を示す。また、図7に、押し出し比が15の場

合において実施例と比較例の平面歪み押しダイスを用いたときの歪み速度の変化を示す。図6及び図7においては、押し出し方向(Z方向)の距離を横軸にとり、熱電材料の歪み速度を縦軸にとっている。また、押し出し速度は、1mm/minとしている。

【0029】図6及び図7に示すように、実施例によれば、変形領域の大部分、少なくとも半分以上の領域において、歪み速度が実質的に一定となっている。なお、本願において、歪み速度が実質的に一定とは、歪み速度が最大値から最大値の95%までの範囲にあることを言うものとする。さらに一般的に言えば、本発明は、熱電材料の変形領域の半分以上において、歪み速度の最大値が歪み速度の平均値に対して+30%以内に入るようなダイスを用いることを特徴とする。

【0030】図8は実施例と比較例の平面歪み押しダイスを用いて、実際に熱電材料を押し出して製作した押し出し成形品の特性を比較した図である。ここでは、熱電材料として、急凝固粉をホットプレスしたものを用いて押し出し成形を行っている。また、資料No. 1と2はN型の熱電素子であり、資料No. 3と4はP型の熱電素子である。図8に示すように、実施例によれば、押し出し成形品における残留歪みが減少すると考えられ、比抵抗 ρ が低下して、性能指数Zの値が比較例よりも大きくなっている。

【0031】これらのダイスの表面には、TiCrN又はTiAlNの薄膜を形成するように表面処理がなされている。これにより、ダイスの強度を上昇させると共に、押し出しをスムーズにしている。なお、上記の実施形態においては平面歪み押しダイスを使用したのが、本発明は、丸型ダイスを使用して丸棒状の熱電材料を押し出すことにより丸棒状の成形品を得る場合にも適用できる。

【0032】

【発明の効果】以上述べた様に、本発明によれば、熱電材料の結晶配向度を改善したり結晶粒を微細化すると共に残留歪みを減少させることにより、熱電素子のゼーベック係数 α 又は比抵抗 ρ の値を変化させて性能指数Zを改善することができる。これにより、従来よりも高い熱

電性能を有する熱電素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態に係る熱電素子の製造方法を示すフローチャートである。

【図2】本発明の一実施形態に係る熱電素子の製造方法において使用する押し出し成形装置を示す図である。

【図3】本発明の一実施形態において使用する平面歪み押し出しダイスの概観を示す斜視図である。

【図4】本発明の実施例に係る平面歪み押し出しダイスの断面形状と、比較例の平面歪み押し出しダイスの断面形状とを、押し出し比が5の場合において比較した図である。

【図5】本発明の実施例に係る平面歪み押し出しダイスの断面形状と、比較例の平面歪み押し出しダイスの断面形状とを、押し出し比が15の場合において比較した図である。

【図6】本発明の実施例と比較例の平面歪み押し出しダイスを用いたときの歪み速度の変化を、押し出し比が5の場合において比較した図である。

【図7】本発明の実施例と比較例の平面歪み押し出しダイスを用いたときの歪み速度の変化を、押し出し比が15の場合において比較した図である。

【図8】本発明の実施例と比較例の平面歪み押し出しダイスを用いて、実際に熱電材料を押し出して製作した押し出し成形品の特性を比較した図である。

【図9】熱電素子を含む熱電モジュールの構造を示す図である。

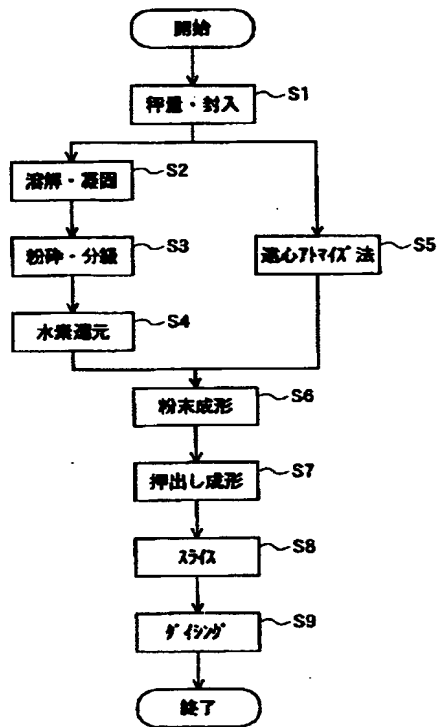
【符号の説明】

- 10 押し出し成形装置
- 11 スライド
- 12 荷重計
- 13 パンチ
- 14 ダイス
- 15 変位計
- 16 ヒータ
- 17 ベース
- 18 温度センサ
- 20 熱電材料
- 21 押し出し成形品

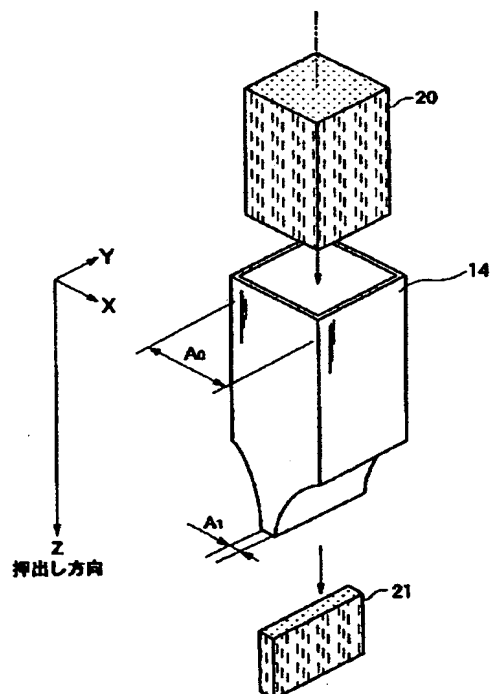
【図8】

No.	製作条件			(a)実施例				(b)比較例			
	押し出し比	温度 ℃	速度 mm/min	α $\mu\text{V/K}$	ρ $\mu\Omega\text{cm}$	κ mW/cmK	Z $1/\text{K}$	α $\mu\text{V/K}$	ρ $\mu\Omega\text{cm}$	κ mW/cmK	Z $1/\text{K}$
1	5	540	0.5	-210.0	1100.0	15.0	2.7	-211.0	1200.0	14.8	2.5
2	15	540	0.5	-210.5	1058.3	15.9	2.6	-212.7	1089.7	16.8	2.5
3	5	480	5.0	234.1	1348.7	14.5	2.8	230.0	1450.0	15.0	2.4
4	15	480	5.0	233.0	1200.0	15.0	3.0	231.0	1300.0	14.8	2.8

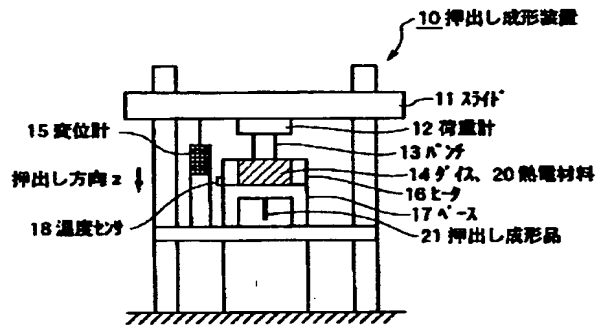
【図1】



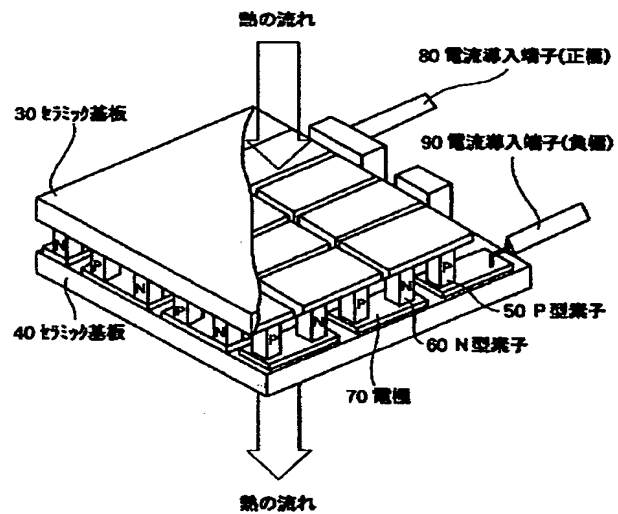
【図3】



【図2】

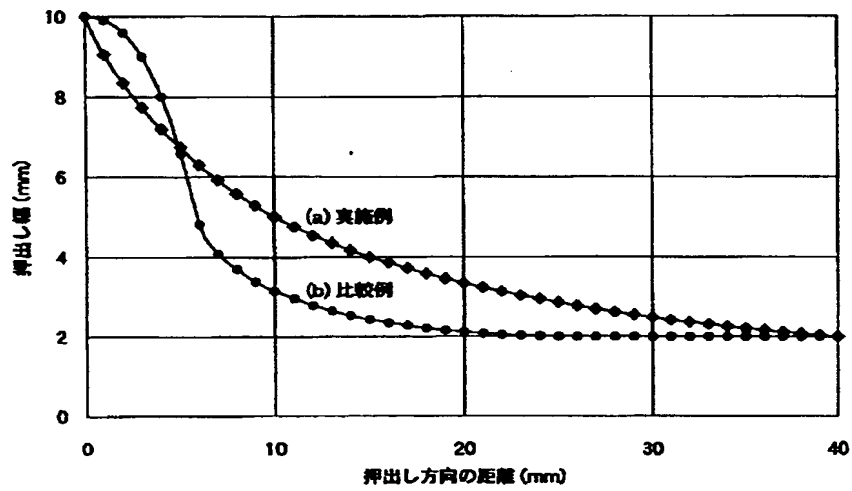


【図9】



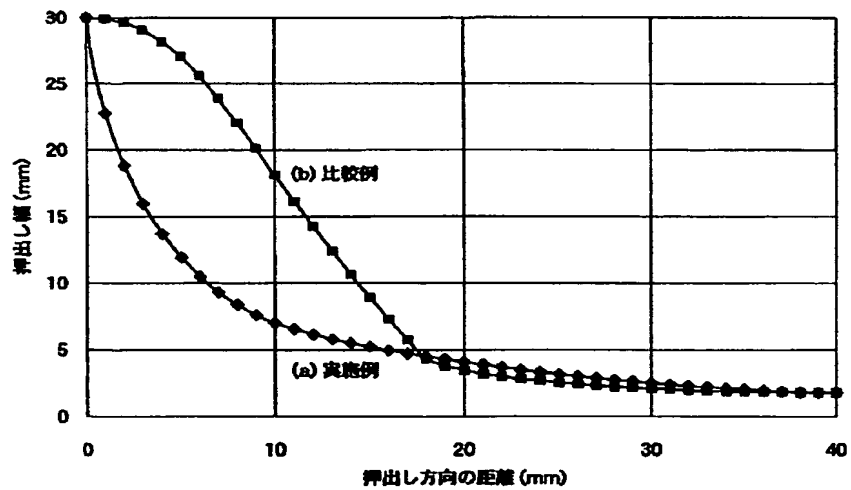
【図4】

押出しダイス形状 (押出し比 : 5)



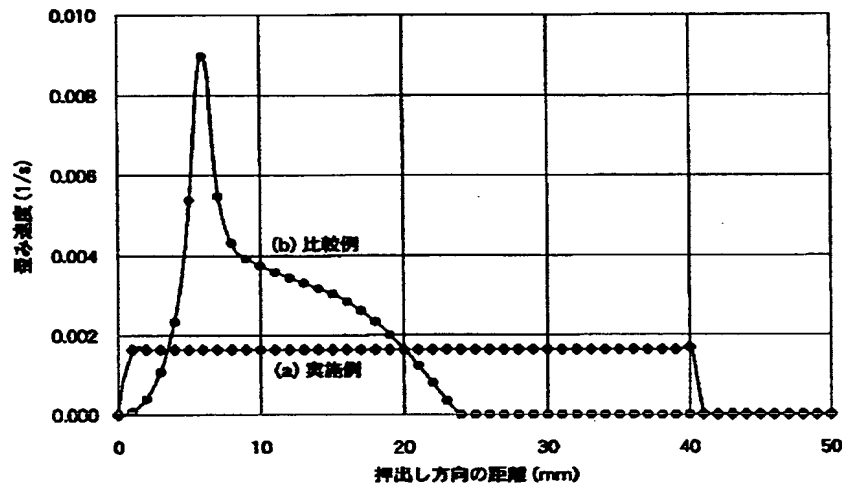
【図5】

押出しダイス形状 (押出し比 : 15)



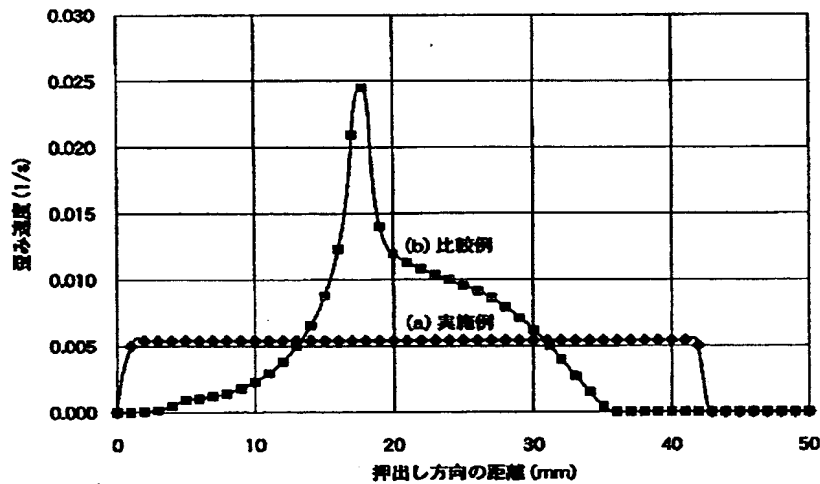
【図6】

歪み速度の変化(押し出し比: 5)



【図7】

歪み速度の変化(押し出し比: 15)



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

B 2 2 F 3/24

H 0 1 L 35/16

識別記号

F I

B 2 2 F 3/24

H 0 1 L 35/16

ターマコード (参考)

F

(72)発明者 佐々木 喜代治

神奈川県平塚市万田1200 株式会社小松製
作所研究本部内

(72)発明者 小西 明夫

神奈川県平塚市万田1200 株式会社小松製
作所研究本部内

(72)発明者 梶浦 豪二
神奈川県平塚市万田1200 株式会社小松製
作所研究本部内
(72)発明者 黒木 光博
神奈川県平塚市万田1200 株式会社小松製
作所研究本部内
(72)発明者 徳永 裕之
神奈川県平塚市万田1200 株式会社小松製
作所研究本部内

(72)発明者 水上 裕之
神奈川県平塚市万田1200 株式会社小松製
作所研究本部内
(72)発明者 池田 圭介
宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉02 東北大
学工学部材料加工学科内
(72)発明者 三浦 進
宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉02 東北大
学工学部材料加工学科内
(72)発明者 鈴木 健一郎
宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉02 東北大
学工学部材料加工学科内